

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

POLYESTER EXCELLENT IN MOLDABILITY AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP10324741
Publication date: 1998-12-08
Inventor(s): AOYAMA MASATOSHI;; TSUTSUMI KENICHI;; UCHIDA MINORU
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP10324741
Application Number: JP19980074504 19980323
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/84; C08G63/86; D01F1/10; D01F6/62; D01F6/92
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester excellent in moldability and solving problems such as the staining of spinnerets, the rise of filtration pressures and the breakage of fibers on the production of molded products such as fibers, films and bottles, and to provide a method for producing the same.
SOLUTION: This polyester contains an organic aluminum compound of the formula: $Al[OR_1]_l[OR_2]_m[OR_3]_n[R_4]_o$ [R₁, R₂, R₃ are each an alkyl, an aryl, an acyl; R₄ is an alkylacetoacetate ion, acetylacetone ion; wherein R₁, R₂, R₃ are each simultaneously not H or acetyl; (l), (m), (n) and (o) are each 0 or a positive number wherein (l)+(m)+(n)+(o)=3] in an amount of 5-500 ppm (converted into aluminum atom) based on the polymer, and a cobalt compound in an aluminum atom/cobalt atom (Al/Co) molar ratio of 0.5-20.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324741

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 63/84

C 0 8 G 63/84

63/86

63/86

D 0 1 F 1/10

D 0 1 F 1/10

6/62

6/62

3 0 6 E

3 0 6 F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-74504

(22) 出願日 平成10年(1998)3月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-71870

(32) 優先日 平9(1997)3月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 堤 賢一

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 内田 実

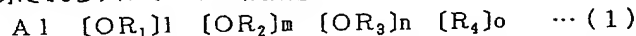
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(54) 【発明の名称】 成形加工性に優れたポリエステルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、汙圧上昇、糸切れなどの問題が解消されたポリエステル及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 式(1)で示されるアルミニウム有機化合



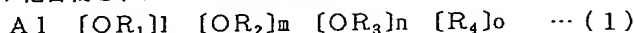
(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、アリール基、アシル基、 R_4 はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 R_1 、 R_2 及び R_3

物を、アルミニウム原子換算でポリマーに対して5~500ppmかつ、コバルト化合物を、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比が0.5~20 (Al/Co) となるように添加してなることを特徴とするポリエステル。

は同時に水素、アセチル基ではない。また l 、 m 、 n 、 o はそれぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。)

【特許請求の範囲】

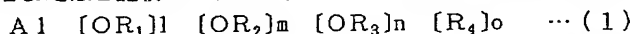
【請求項1】式(1)で示されるアルミニウム有機化合物を、アルミニウム原子換算でポリマーに対して5～500ppmかつ、コバルト化合物を、アルミニウム原子



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、アリール基、アシル基、水素、 R_4 はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同時に水素、アセチル基ではない。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち水素でないものが少なくとも一つ存在する。また l 、 m 、 n 、 o はそれぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。)

【請求項2】アルミニウム有機化合物が、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート及びカルボン酸アルミニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル。

【請求項3】アンチモン原子を含有し、かつその含有量がアルミニウム原子の含有量よりも少なく、かつアンチモン原子としてポリマーに対して50ppm以下であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、アリール基、アシル基、水素、 R_4 はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同時に水素、アセチル基ではない。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち水素でないものが少なくとも一つ存在する。また l 、 m 、 n 、 o はそれぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形加工性に優れたポリエステル及びその製造方法に関する。さらに詳しくは成形加工性及びポリマー色調に優れたポリエステル及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリエチレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性などに優れ、好適に使用されている。

【0003】一般にポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマーは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリエステルの溶融紡糸して繊維とするときに、アンチモン触媒の残渣が口金孔周りに堆積することが知られ

とコバルト原子のモル比が0.5～20 (Al/Co) となるように添加してなることを特徴とするポリエステル。

ル。

【請求項4】ポリエステルが主としてポリエチレンテレフタレートからなるポリマーであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のポリエステル。

【請求項5】繊維用途に用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のポリエステル。

【請求項6】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオール、または低分子量ポリエステルオリゴマーを出発原料とするポリエステルの製造方法において、該出発原料に対して、式(1)で示されるアルミニウム有機化合物を、アルミニウム原子換算でポリマーに対して5～500ppm、かつコバルト化合物を、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比が0.5～20 (Al/Co) となるように添加してなることを特徴とするポリエステルの製造方法。

ている。この堆積が進行するとフィラメントに欠点が生じる原因となるため、適時除去する必要がある。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、アンチモンがポリマー中でアンチモングリコレートの形で存在しており、これが口金温度近傍で変成を受け、一部が気化、散逸した後、アンチモンを主体とする成分が口金に残るためであると考えられている。

【0005】また、ポリマー中のアンチモン触媒残渣は比較的大きな粒子状となりやすく、異物となって成形加工時のフィルターの圧上昇、紡糸の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因になるなどの好ましくない特性を有している。

【0006】上記のような背景からアンチモン含有量が極めて少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。

【0007】このような課題に対して、例えばUSP 5,512,340やUSP 5,596,069等では、塩化アルミニウムや水酸化塩化アルミニウム等の特定のアルミニウム化合物をコバルト化合物と併用することが提案されている。しかしながら、これらのアルミニウム化合物はハロゲンを含有するため、その活性のために比較的多量に含有される場合、ポリマーの耐熱性が悪化し、長時間溶融保持されるような成形条件では着色しやすいという問題や、ポリエステル中で不溶性異物を形成し、該異物に起因した紡糸の糸切れやフィルム破れを発生し、依然としてアンチモンの問題を十分に回避できないという問題があった。

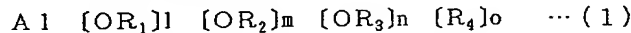
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記の

アンチモン化合物を含有するポリエステルを解消した、アルミニウム有機化合物及びコバルト化合物を添加してなるポリエステルおよびその製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、式(1)で示されるアルミニウム有機化合物を、ア

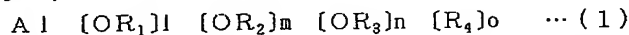


(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、アリール基、アシル基、水素、 R_4 はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同時に水素、アセチル基ではない。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち水素でないものが少なくとも一つ存在する。また l 、 m 、 n 、 o はそれぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステルはジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールから合成されるポリマーであって、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能なものであれば特に限定はない。

【0012】このようなポリエステルとして具体的に、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(2



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、アリール基、アシル基、水素、 R_4 はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は同時に水素、アセチル基ではない。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち水素でないものが少なくとも一つ存在する。また l 、 m 、 n 、 o はそれぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。)式(1)で表される化合物のなかでも、特にアルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート、カルボン酸アルミニウム塩が反応性、コストの点で好ましい。

【0016】アルミニウムアルコレートはアルコールの水酸基の水素をアルミニウム元素で置き換えた構造の化合物である。具体的には、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリ-*n*-ブチレート、アルミニウムトリ-*sec*-ブチレート、アルミニウムトリ-*tert*-ブチレート、モノ-*sec*-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0017】アルミニウムキレートはアルミニウムアルコレートのアルコキシ基の一部または全部をアルキルアセト酢酸エステルやアセチルアセトン等のキレート化剤で置換した化合物であり、具体的には、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウ

ルミニウム原子換算でポリマーに対して5~500ppmかつ、コバルト化合物を、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比が0.5~20(Al/Co)となるように添加してなることを特徴とするポリエステルにより達成される。

【0010】

ークロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートなどが挙げられる。本発明は、なかでも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートまたは主としてポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

【0013】また、これらのポリエステルには、共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオキシ化合物、*p*-(β -オキシエトキシ)安息香酸などのオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体などを共重合してもよい。

【0014】本発明におけるアルミニウム有機化合物は、式(1)で示される。

【0015】

ムトリス(エチルアセトアセテート)、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセテート)、アルミニウムモノイソプロピルモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウムアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0018】カルボン酸アルミニウム塩としては、安息香酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム等が挙げられる。但し、式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 が全てアセチル基である酢酸アルミニウムはポリエステル中での不溶性異物を形成しやすく、好ましくない。

【0019】本発明のアルミニウム有機化合物は、アルミニウム原子換算でポリマーに対して重量で5~500ppm添加含有させることが必要である。添加量が5ppmより少ないと触媒活性が不十分で、結果として得られるポリマーの分子量が低く成形物の強度が不十分となる。また500ppmを越える量添加すると、異物が生成し、成形時の圧上昇が顕著になったり、ポリマー色調が悪化する。より好ましくは10~200ppm、さらに好ましくは10~100ppmである。

【0020】本発明においては上記アルミニウム有機化

化合物と併せてコバルト化合物を用いる。

【0021】コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト4水塩、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0022】該コバルト化合物の添加量は、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比(A1/Co)で0.5~2.0とすることが必要である。該モル比範囲であると、重合活性の向上効果が高かつポリマー色調が向上するため好ましい。より好ましくは1~1.5、さらに好ましくは2~1.0である。モル比が0.5未満であると得られるポリマーのカルボキシル末端基量が増大し、ポリマーの耐熱性等が悪化するため好ましくない。モル比が2.0を越えると、得られるポリマーの色調、特にハンターのb値で表される黄色味が悪化するため、繊維等の製品の色調が悪化し好ましくない。

【0023】また本発明のポリエステルはアンチモン原子の含有量がポリマーに対して50ppm以下であると、繊維の紡糸時の糸切れや、フィルム製膜時の破れが抑制され、ボトル等では透明性が良好となり好ましい。より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。

【0024】本発明のポリエステルの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート为例で説明する。

【0025】繊維やフィルム等に使用する高分子量ポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートを得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここでエステル交換反応は無触媒反応で進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガ、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン化合物を添加することが行われる。

【0026】本発明の製造方法は、(1)または(2)のプロセスの初期またはプロセス前半で得られた低重合体に、本発明の特定のアルミニウム有機化合物およびコバルト化合物を添加し、該化合物の触媒活性を利用して、後半の重縮合反応を進行させ、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得るというものである。

【0027】ここで反応系へのアルミニウム有機化合物及びコバルト化合物の添加は、化合物をそのまま添加しても良いが、作業性がより良好となるように、エチレングリコールや水あるいはその他の低沸点の有機溶媒に溶

解あるいは分散した状態で添加することが好ましい。

【0028】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

【0029】(1)ポリマーの固有粘度[η]
オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

【0030】(2)ポリマー中の金属含有量
蛍光X線により求めた。

【0031】(3)ポリマーの色調
スガ試験機(株)社製の色差計(SMカラーコンピュータ型式SM-3)を用いて、ハンター値(L、a、b値)として測定した。

【0032】特にb値に着目し、b値が9以下を合格とした。

【0033】(4)ポリマーのジエチレングリコール(DEG)含有量
ポリマーをアルカリ分解した後、ガスクロマトグラフィーを用いて定量した。

【0034】(5)ポリマーのカルボキシル末端基量
Mauriceらの方法[Anal. Chim. Acta, 22, p363(1960)]によった。カルボキシル末端基が40当量/ton未満を合格とした。

【0035】(6)繊維の強伸度
東洋ボールドウイン(株)社製テンシロン引張り試験器により、試長250mm、引張り速度300mm/分でS-S曲線を求め強伸度を算出した。

【0036】実施例1

高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造した、触媒を含有しないオリゴマーを250℃で熔融し、該熔融物にアルミニウムアセチルアセトナート及び酢酸コバルトを分散したエチレングリコールを加えた。化合物は最終的に得られるポリマー中の含有量として、アルミニウム原子60ppm、コバルト原子15ppmとなる量とした。その後、低重合体を30rpmで攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を40Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素バージし常圧に戻し重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリエステルのペレットを得た。

【0037】得られたポリマーの固有粘度は0.67、ジエチレングリコール(DEG)含有量0.90重量%、カルボキシル末端基量24当量/ton-ポリマー、色調はL=63、a=0.7、b=6.0であった。また蛍光X線で分析し、金属成分含有量がA1=60ppm、Co=15ppmであることを確認した。

【0038】このペレットを乾燥した後、エクストルー

ダ型紡糸機に供給し、紡糸温度295℃で溶融紡糸した。このときフィルターとして絶対濾過精度15 μ mの金属不織布を使用し、口金は0.6mm ϕ の丸孔を用いた。口金から吐出した糸を長さ30cm、内径25cm ϕ 、温度300℃の加熱筒で徐冷後、チムニー冷却風を当てて冷却固化し、給油した後、引き取り速度550m/分で引き取った。この未延伸糸を延伸温度95℃で延伸糸の伸度が14~15%となるように適宜延伸倍率を変更しながら延伸した後、熱処理温度220℃、リラックス率2.0%で熱処理し延伸糸を得た。

【0039】上記のとおりポリマー特性は問題なく、色調も良好であった。また、溶融紡糸工程においても、紡糸時の圧上昇もほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

た。

【0040】実施例2~6、比較例1~5

金属化合物の種類、量を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合し、溶融紡糸を行った。結果を表1及び表2に示した。

【0041】本発明の特許請求の範囲にあるものはポリマー物性及び溶融紡糸工程とも良好に推移したが、三酸化アンチモン単独で重合したものや本発明の特許請求の範囲外のものでは溶融紡糸工程において圧上昇が顕著となったり、糸切れが多く発生し成形加工性に劣るものであった。

【0042】

【表1】

	金 属 化 合 物			重合 反応時 間	ポ リ マ ー 特 性						製 糸 性	
	化 合 物 種	ポ リ マ - 中 含有量 (ppm)	Al/Co		固有 粘度	DEG (重量%)	末端 基(当量/10m)	L値	a値	b値	濾 圧	糸切れ
実施例 1	アミノアルキル 及び酢酸エステル	Al=60 Co=15	4	3:20	0.67	0.9	24	63	0.7	6.0	良好	良好
実施例 2	アミノ-tert-ブチ レート及び酢酸エステル	Al=30 Co=45	0.7	3:10	0.67	1.1	35	61	1.5	5.0	良好	良好
実施例 3	アミノ-sec-ブチ レート及び酢酸エステル	Al=120 Co=20	6	3:00	0.70	0.9	22	62	-1.8	8.5	良好	良好
実施例 4	エチルアセトアミ ド、イソブチレート 及び酢酸エステル	Al=45 Co=25	1.8	3:40	0.70	1.2	29	55	1.2	5.5	良好	良好
実施例 5	安息香酸アミノ 酢酸エステル 及び三酸化アンチモン	Al=80 Co=5 Sb=10	1.6	3:00	0.68	0.9	19	57	0.3	9.5	a)	b)
実施例 6	安息香酸アミノ 酢酸エステル 及び三酸化アンチモン	Al=80 Co=5 Sb=70	1.6	3:00	0.72	0.8	20	55	0.1	9.5	c)	d)

a) 若干濾圧上昇が認められるが許容範囲。 b) 若干糸切れが発生したが許容範囲。

c) 許容範囲であるが実施例5に比べ濾圧上昇大きい。 d) 許容範囲であるが実施例5に比べ糸切れ回数多い。

【表2】

	金 属 化 合 物			重合合 反応時 間	ポ リ マ ー 特 性						製 糸 性	
	化 合 物 種	モノマー中 含有量(ppm)	Al/Co		固有 粘度	DEG (重量%)	末端基 (当量/10n)	L値	a値	b値	濾圧	糸切れ
比較例 1	三酸化アンチモン	Sb=200	—	3:30	0.66	0.8	18	46	-0.7	4.5	濾圧上 昇顕著	糸切れ 多発
比較例 2	アルミニウム tert-ブチル 酢酸コバルト	Al=10 Co=60	0.2	3:00	0.68	0.9	45	61	1.2	5.5	ほぼ 良好	ほぼ 良好
比較例 3	アルミニウム-tert-ブチ ル	Al=30	—	4:30	0.65	0.9	30	61	-0.2	8.0	良好	良好
比較例 4	アルミニウム-sec-ブチ ル及び酢酸コバルト	Al=120 Co=5	2.4	3:00	0.70	0.9	22	62	-1.8	12.0	良好	良好
比較例 5	酢酸アルミニウム 酢酸コバルト	Al=120 Co=20	6	3:30	0.66	1.1	37	60	1.4	5.5	濾圧上 昇顕著	糸切れ 多発

【0043】

【発明の効果】本発明のポリエステルは成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造に

おいて口金汚れ、濾圧上昇、糸切れなどの問題が解消される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

D01F 6/92

// C08K 5/05

5/09

C08L 67/00

識別記号

301

FI

D01F 6/92

C08K 5/05

5/09

C08L 67/00

301R